

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06220053 A**(43) Date of publication of application: **09 . 08 . 94**

(51) Int. Cl

C07D417/14**C09B 23/00****C09B 55/00****G03C 1/12****// A61K 31/425****A61K 31/44****A61K 31/445****A61K 31/47****A61K 31/505****G03C 1/22**

(C07D417/14 , C07D215:00 ,
 C07D277:00), (C07D417/14 , C07D211:00
 , C07D277:00), (C07D417/14 ,
 C07D239:00 , C07D277:00), (C07D417/14
 , C07D213:00 , C07D277:00),
 (C07D417/14 , C07D211:00 ,
 C07D213:00 , C07D277:00), (C07D417/14
 , C07D213:00 , C07D215:00 ,
 C07D277:00), (C07D417/14 , C07D215:00
 , C07D239:00 , C07D277:00),
 (C07D417/14 , C07D211:00 ,
 C07D215:00 , C07D277:00), (C07D417/14
 , C07D211:00 , C07D239:00 ,
 C07D277:00)

(21) Application number: **05285256**(22) Date of filing: **15 . 11 . 93**(30) Priority: **17 . 11 . 92 JP 04305769**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **IKEGAWA AKIHIKO**
UKAI TOSHINAO
KAWAKAMI MASAYUKI

(54) **WATER SOLUBLE METHINE COMPOUND**

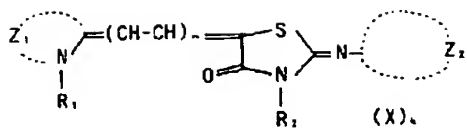
(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a new compound having excellent solubility and color tone sifted to shorter wavelength and useful as a photographic material, medicine, etc.

CONSTITUTION: A compound of the formula [Z₁ an Z₂ are nonmetallic atom group necessary for forming 5-6 membered nitrogen-containing heterocyclic ring; R₁ and R₂ are alkyl; X is inorganic anion; k is number

necessary for controlling electron charge in the molecule to 0; (n) is 0 or 1; etc.), e.g. 1-ethyl-2-[[3-ethyl-5-(3-methylbenzothiazoline-2-ylidene)]-4-oxothiazolidine-2-ylideneamino]pyridinium-2-iodide. The compound of the formula is obtained by reacting 3-ethyl-5-(3-methylbenzothiazoline-2-ylidene)-2-methylthio-4-oxo-2-thiazolium=p-toluenesulfonate with 2-amino-1-ethylpyridinium=iodide in the presence of triethylamine in an acetonitrile solvent.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-220053

(43)公開日 平成6年(1994)8月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 417/14	2 1 3	9051-4C		
C 0 9 B 23/00		M 7306-4H		
55/00		E 7306-4H		
G 0 3 C 1/12				
// A 6 1 K 31/425	ADU	7431-4C		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-285256

(22)出願日 平成5年(1993)11月15日

(31)優先権主張番号 特願平4-305769

(32)優先日 平4(1992)11月17日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 池川 昭彦

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 鶴飼 利直

神奈川県小田原市扇町1丁目2番1号 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 川上 雅之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

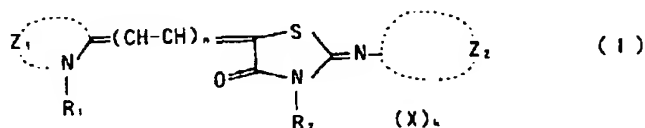
(54)【発明の名称】 水溶性メチン化合物

(57)【要約】

【構成】 一般式(I)で表わされるメチン化合物。

【目的】 すぐれた溶解性を有する短波長シフトしたメチン化合物を提供すること。

【化1】



(式中、Z₁ および Z₂ は5員または6員の含窒素複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、R₁ および R₂ はアルキル基を表わす。また X は無機アニオンを表わし、k は分子内の電荷を零に調節するのに必要な

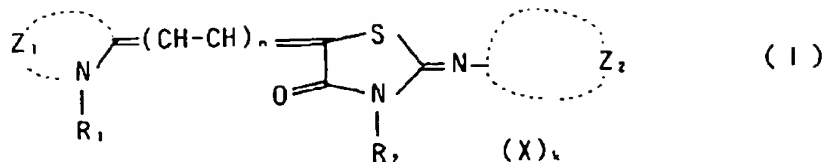
数を表わし、n は0または1である。但し、n が1のとき、Z₂ によって形成される5員または6員の含窒素複素環はカチオン性であって、k は零ではなく、X は塩化物イオンを表わす。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I) で表わされるメチン化合

* 物。

【化1】

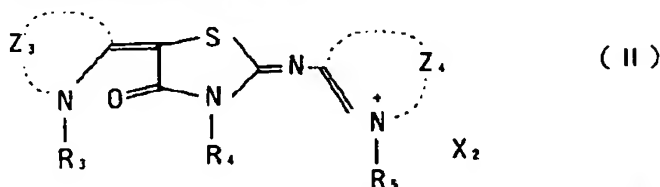


(式中、Z₁ および Z₂ は5員または6員の含窒素複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、R₁ および R₂ はアルキル基を表わす。また X は無機アニオンを表わし、k は分子内の電荷を零に調節するのに必要な数を表わし、n は0または1である。但し、n が1のとき、Z₂ によって形成される5員または6員の含窒素複素

※ 素環はカチオン性であって、k は零ではなく、X は塩化物イオンを表わす。)

【請求項2】 一般式 (II) で表わされる請求項1記載のメチン化合物。

【化2】

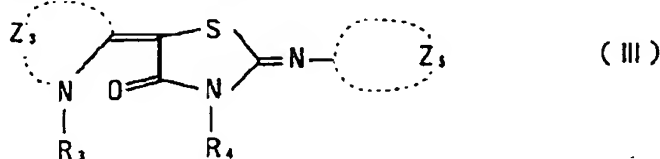


(式中、Z₃ はチアゾリジン環、チアゾリン環、ベンゾチアゾリン環、テトラヒドロベンゾチアゾリン環、ナフトチアゾリン環、ジヒドロキノリン環、またはジヒドロピリジン環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、Z₄ はピリジニウム環、チアゾリウム環、ピリミジニウム環、ベンゾチアゾリウム環、キノリニウム環、ま

★ たはナフトチアゾリウム環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。R₃、R₄ および R₅ は炭素数3以下のアルキル基を表わし、X₂ は無機アニオンを表わす。)

【請求項3】 一般式 (III) で表わされる請求項2記載のメチン化合物。

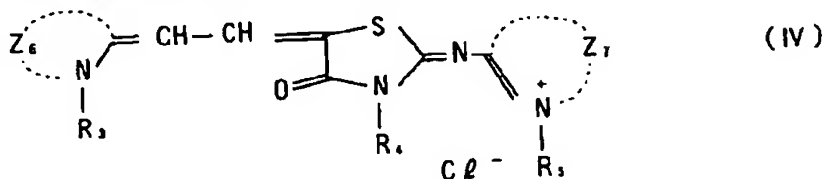
【化3】



(式中、Z₅、R₅、R₆ はそれぞれ一般式 (II) における Z₃、R₃、R₄ と同義である。Z₆ はピリジン環、ベンゾチアゾール環、またはベンゾトリアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。)

☆ 【請求項4】 一般式 (IV) で表わされる請求項2記載のメチン化合物。

【化4】



(式中、R₃、R₄、R₅ は一般式 (II) における R₃、R₄、R₅ と同義である。Z₆ はチアゾリジン環、チアゾリン環、ベンゾチアゾリン環、テトラヒドロベンゾチアゾリン環、ナフトチアゾリン環、ジヒドロキノリン環、またはジヒドロピリジン環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。Z₇ はチアゾリジニウム環、チアゾリウム環、ベンゾチアゾリウム環、ナフトチアゾリウム環、テトラヒドロベンゾチアゾリウム環、ピ

◆ リジニウム環、キノリニウム環、またはピリミジニウム環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、写真材料や医薬品等として有用なメチン化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 写真科学の分野において、本発明のメチ

ン化合物は例えば米国特許第2,388,963号、2,454,629号、2,947,630号、3,979,213号、3,796,733号、仏国特許第2,117,337号、1,486,987号及び西独特許第2,140,323号に記載されている化合物と同様に分光増感色素として使用される素材に属するものである。本発明のメチン化合物はより詳しく言うと、いわゆるロダシアニン色素に含まれる化合物であるが、そのメチン鎖を窒素原子で置き換えたことにより、通常のロダシアニンに比べて吸収波長が短波シフトする。従って、通常のロダシアニンよりも短波に分光吸収感度が必要な場合に有効である。このようにメチン鎖を窒素原子で置き換えたロダシアニンは米国特許第2,388,963号等に既に開示されているが、その化合物の溶解性は低く、写真乳剤に添加する際に問題となっている。一方、医学・薬学等の分野において本発明の化合物が抗腫瘍剤などの医薬品として有効であることを見出したが、当分野においても、溶液吸収が短波、すなわ*

* ち液剤の色が薄い方が患者に不安感を与えないという点で好ましく受入れられる。また、当分野においても溶解性は重要な問題であり、特に生体中の血液等、高い塩濃度の媒体において、沈澱したり、凝固したりすることは許されない。このように、化合物の色調と溶解性とは両分野において重要なポイントである。

【0003】

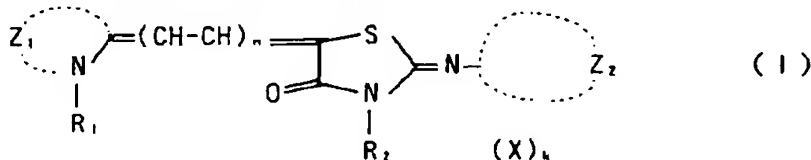
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的はすぐれた溶解性を有する短波長シフトしたメチン化合物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、一般式(I)で表わされるメチン化合物により達成された。

【0005】

【化5】



【0006】(式中、Z₁及びZ₂は5員または6員の含窒素複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、R₁及びR₂はアルキル基を表わす。また、Xは無機アニオンを表わし、kは分子内の電荷を零に調節するのに必要な数を表わし、nは0または1である。但し、nが1のとき、Z₂によって形成される5員または6員の含窒素複素環はカチオン性であって、kは零ではなく、Xは塩化物イオンを表わす。)

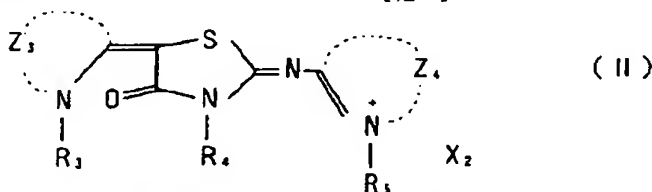
※ここでアルキル基としては、炭素数1～5のものが好ましく、より好ましくは1～3である。

【0007】一般式(I)で表わされるメチン化合物としては更に、一般式(II)、一般式(III)または一般式(IV)で表わされるメチン化合物が好ましい。

一般式(II)

【0008】

【化6】



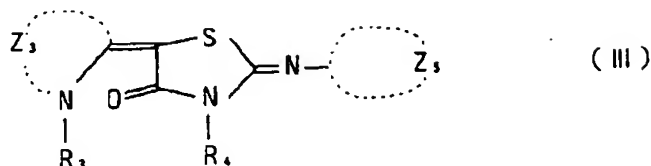
【0009】(式中、Z₃はチアゾリジン環、チアゾリン環、ベンゾチアゾリジン環、テトラヒドロベンゾチアゾリジン環、ナフトチアゾリジン環、ジヒドロキノリン環、またはジヒドロピリジン環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、Z₄はピリジニウム環、チアゾリウム環、ピリミジニウム環、ベンゾチアゾリウム環、キノリニウム環、またはナフトチアゾリウム環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。R₃、R₄およびR₅は炭素数3以下のアルキル基を表わし、X₂は無機アニオンを表わす。)

更に詳述するとZ₃で表わされる複素環としてより好ましくはベンゾチアゾリジン環、ナフトチアゾリジン環、ジヒドロキノリン環が挙げられる。また、Z₃で表わされる

複素環は置換基を有していてもよく、置換基として好ましいものは、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基などが挙げられ、より好ましくはメチル基、エチル基、メトキシ基である。Z₄で表わされる複素環としてより好ましくは、ピリジニウム環、チアゾリウム環、ピリミジニウム環が挙げられる。Z₄で表わされる複素環は置換基を有していてもよく、置換基として好ましいものは、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基などが挙げられ、より好ましくは、メチル基、エチル基、塩素原子、メトキシ基である。R₃、R₄、およびR₅で表わされる炭素数3以下のアルキル基として、より好ましくはメチル基、エチル基が挙げられる。X₂で表わされる無機アニオンとしては、ハロゲン化物イオンが好まし

く、より好ましくは塩化物イオンまたはヨウ化物イオンである。

一般式 (III)



【0011】(式中、Z₅、R₃、R₄はそれぞれ一般式 (II) におけるZ₅、R₃、R₄と同義である。Z₅はピリジン環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、キノリン環またはベンゾトリアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。)

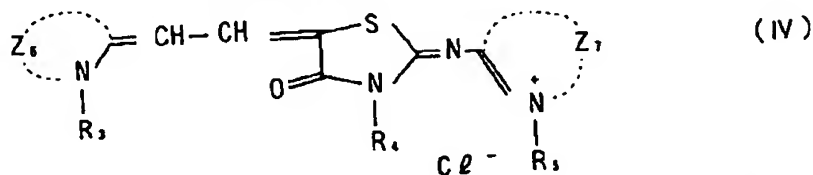
Z₅で表わされる複素環としてより好ましくは、ベンゾチアゾリン環、ナフトチアゾリン環、チアゾリン環、チアゾリジン環、またはジヒドロキノリンが挙げられる ※

※が、最も好ましくはベンゾチアゾリン環である。Z₅で表わされる複素環としてより好ましくはピリジン環、ベンゾチアゾール環、またはベンゾトリアゾール環が挙げられる。

一般式 (IV)

【0012】

【化8】



【0013】(式中、R₃、R₄、R₅は一般式 (II) におけるR₃、R₄、R₅と同義である。Z₆はチアゾリジン環、チアゾリン環、ベンゾチアゾリン環、テトラヒドロベンゾチアゾリン環、ナフトチアゾリン環、ジヒドロキノリン環、またはジヒドロピリジン環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。)

Z₆で表わされる複素環としてより好ましくは、チアゾリジン環、チアゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ナフトチアゾリン環、またはジヒドロキノリン環が挙げられる。Z₇はチアゾリニウム環、チアゾリウム環、ベンゾチアゾリニウム環、ナフトチアゾリニウム環、テトラヒドロベンゾチアゾリニウム環、ピリジニウム環、キノリニウム★

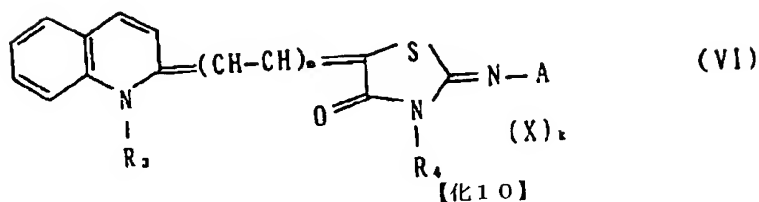
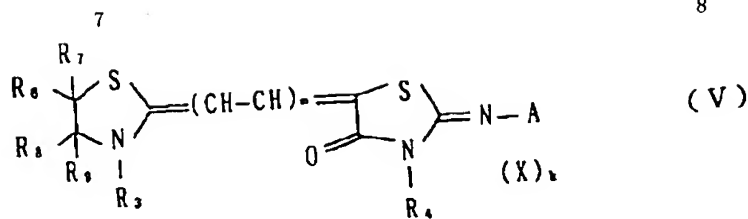
★環、またはピリジニウム環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。Z₇としてより好ましくはベンゾチアゾリニウム環、チアゾリニウム環、キノリニウム環が挙げられる。Z₆、Z₇で形成される複素環は置換基を有してもよく、置換基として好ましいものはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、などが挙げられ、より好ましくは、メチル基、エチル基、メトキシ基である。上記水溶性メチン化合物としては、一般式 (V) 又は (VI) で表されるものが好ましい。

【0014】

【化9】

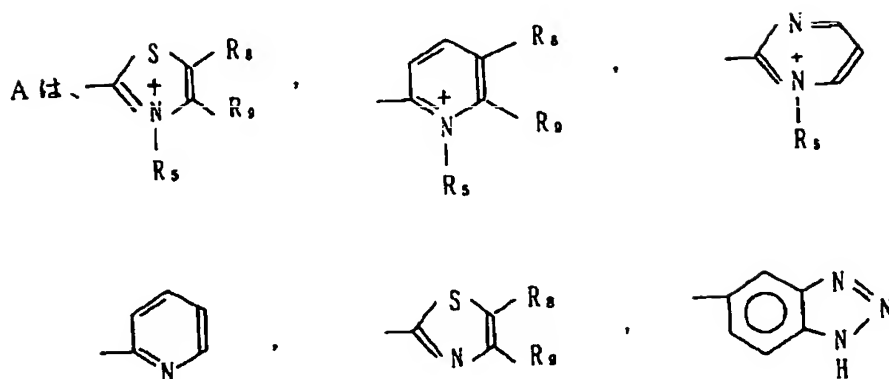
(5)

8



【0015】

(式中、



であり、

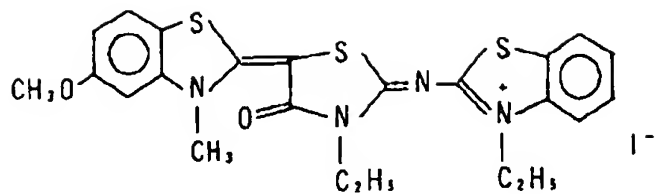
【0016】 R_6 、 R_7 、 R_8 及び R_9 は、一緒になって、ベンゼン環又はナフタレン環を形成するか、又は R_6 及び R_7 が水素又は炭素数 3 以下のアルキル基を表し、 R_8 及び R_9 は一緒になって単結合をあらわす。 R_{10} 及び R_{11} は、水素原子を表すか、又は一緒になってベンゼン環又はナフタレン環を表す。尚、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 k 及び X は、上記と同じ意味であり、 m は 0 又は 1 を表す。又、上記ベンゼン環及びナフタレン環は置換基を有していてもよい。但し、 m が 1 の場合には、 A はカ*

* チオン性、 k は 0 でなく、 X は塩化物イオンを表す。）

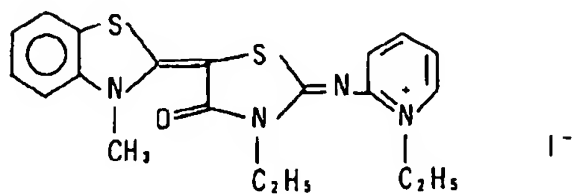
【0017】 本発明のメチン化合物は、分光増感色素や制癌剤などとして使用し得る。本発明のメチン化合物は一般的には米国特許第 2,388,963 号に記載されている合成法を参考にして容易に合成することができる。以下に本発明の一般式 (I) で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】

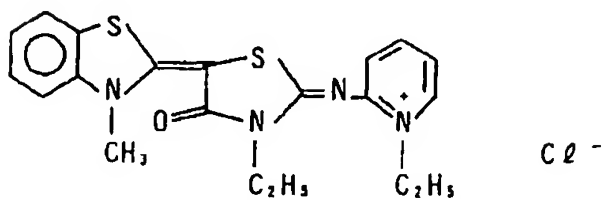
【化11】

9
I - 1

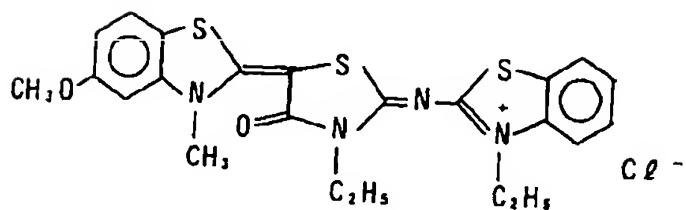
I - 2



I - 3



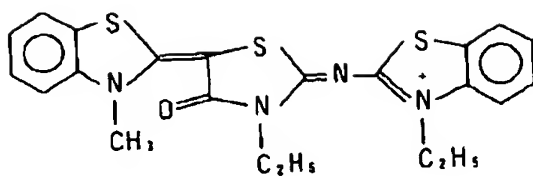
I - 4



【0019】

【化12】

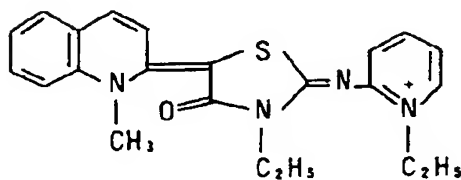
(7)

11
I - 5

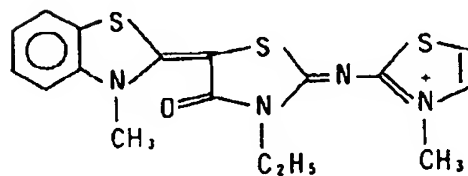
12

I⁻

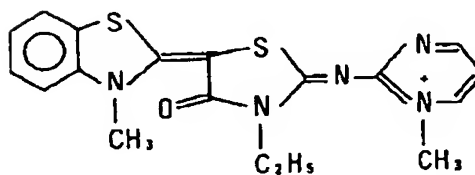
I - 6

I⁻

I - 7

Cl⁻

I - 8

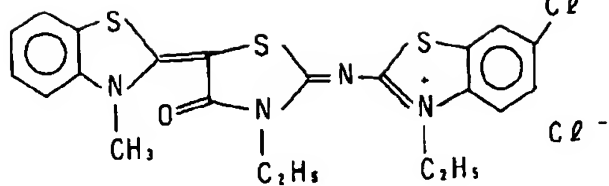
Cl⁻

【0020】

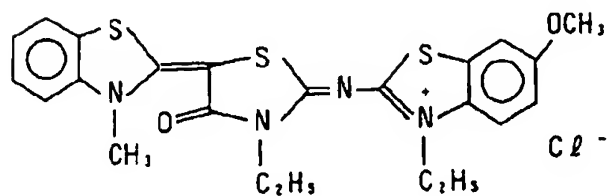
【化13】

13

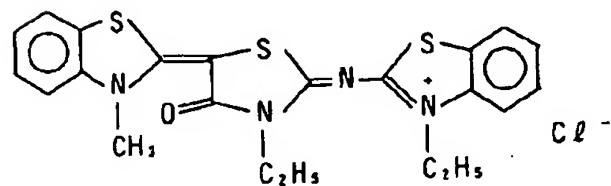
I - 9



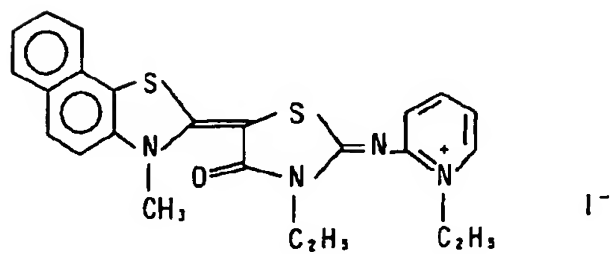
I - 10



I - 11



I - 12

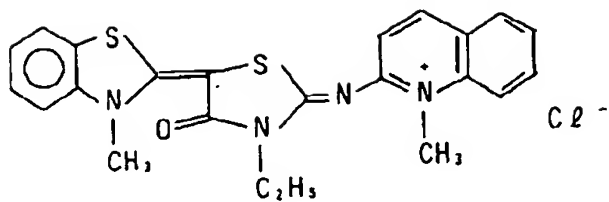


【0021】

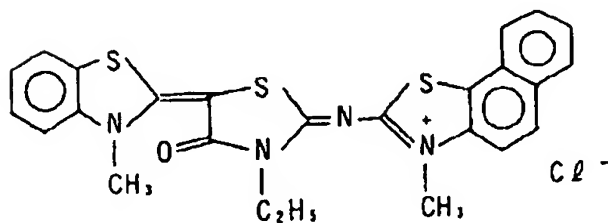
【化14】

15

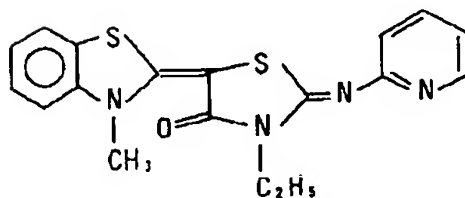
I - 13



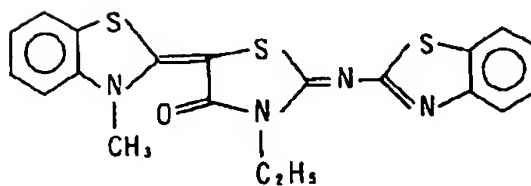
I - 14



I - 15



I - 16



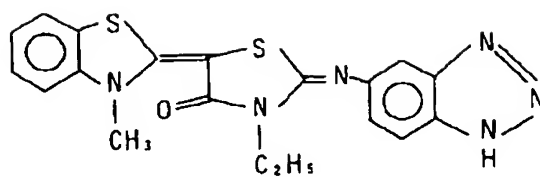
【0022】

【化15】

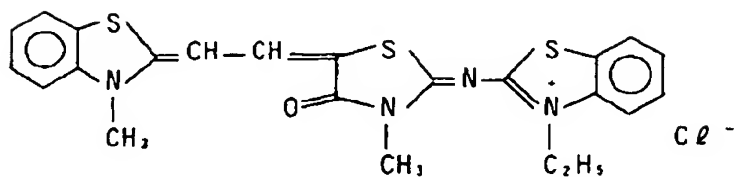
17

18

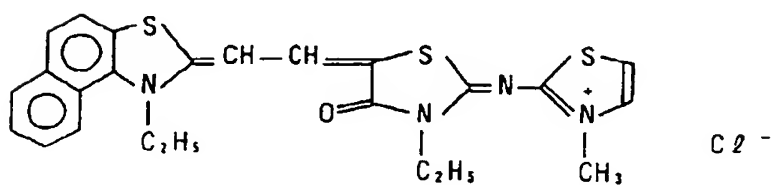
I - 17



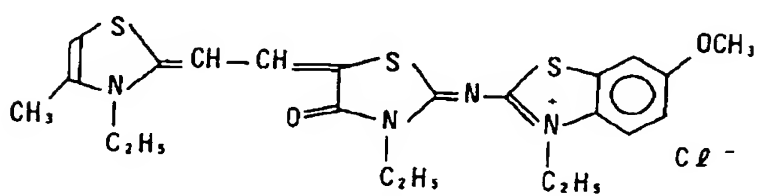
I - 18



I - 19

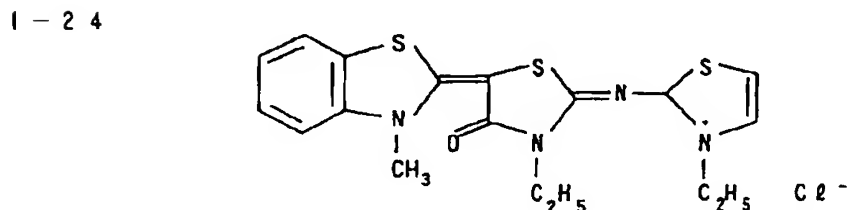
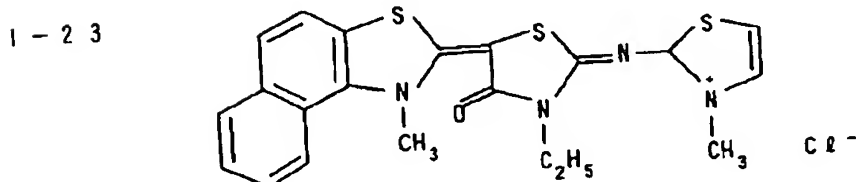
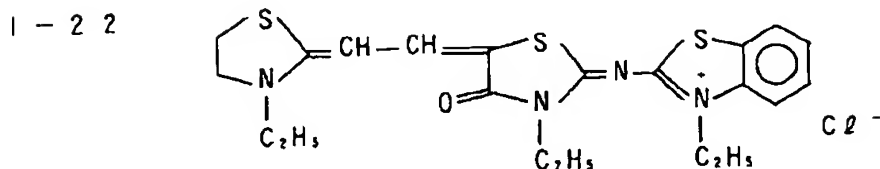
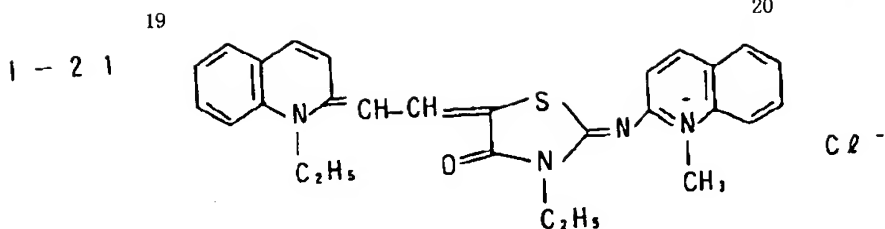


I - 20



【0023】

【化16】



【0024】

【発明の効果】本発明のメチン化合物は、類似のロダシアン色素に比べて、色調が短波であり、水等に対する溶解性が極めて良好なので、短波長の分光増感色素などとして写真感光材料や、又抗腫瘍剤などの医薬などとして幅広い用途が期待される。以下、実施例により、本発明の一般式(1)で表わされるメチン化合物の有効性を明らかにする。

【0025】

【実施例】

実施例1

(1) 化合物1-2の合成

1) 3-エチル-5-(3-メチルベンゾチアゾリン-2-イリデン)チアゾリジン-4-オン-2-チオンの合成

還流冷却管をつけた3リットルの三ッロフラスコに40

0gの2-メチルチオベンゾチアゾール、616gのp-
 ートルエンスルホン酸メチルおよび560mlのアニソールを加えた。この混合物を120℃で4時間加熱した後、反応混合物を室温まで冷却し8リットルのアセトニトリルを加え、室温にて15分間攪拌した。その後、この混合物を10リットルの三ッロフラスコに移し、354gの3-エチルチアゾリン-4-オン-2-チオンを加え、5℃に冷却した。この混合物に0.5リットルのトリエチルアミンを10℃にて30分間かけて滴下し、得られた化合物を10℃にて4時間攪拌した。黄色沈澱を吸引濾別し、0.4リットルのアセトニトリルおよび1.4リットルのメタノールで順次洗浄して800gの粗結晶を得た。還流冷却器を付けた10リットルの三ッロフラスコに上記粗結晶、2.1リットルのアセトン、および4.2リットルのメタノールを秤取した。混合物を15分間攪拌しながら加熱還流した後、25℃に冷却して、得ら

れた混合物を吸引濾別し、1.4リットルのメタノールで洗浄し、乾燥した。

収率 89.3%

【0026】2) 3-エチル-5-(3-メチルベンゾチアゾリン-2-イリデン)-2-メチルチオ-4-オキソ-2-チアゾリウム=p-トルエンスルホナートの合成

還流冷却管を付けた10リットルの三口フラスコに750gの3-エチル-5-(3-メチルベンゾチアゾリン-2-イリデン)チアゾリン-4-オン-2-チオン、1360gのp-トルエンスルホン酸メチルおよび0.75リットルのジメチルホルムアミドを秤取した。この混合物を130℃にて2.5時間加熱攪拌し、得られた混合物を95℃に冷却し、6.5リットルのアセトンを加えた。25℃に冷却後、沈澱物を吸引濾別し、2リットルのアセトンで洗浄した。還流冷却管を付けた10リットルの三口フラスコに上記粗成物および5.2リットルのアセトンを秤取した。この混合物を15分間攪拌しながら加熱還流し、25℃に冷却した後、沈澱物を吸引濾別し、2リットルのアセトンで洗浄して乾燥した。

収率 92.3%

3) 2-アミノ-1-エチルピリジニウム=ヨージドの合成

還流冷却器をつけた1リットル三口フラスコに、2-アミノピリジン28.2gとヨードエタン60.8gを秤取り、2時間加熱還流した。反応液を室温にて更に1時間攪拌した後、生じる結晶を吸引濾別し、酢酸エチルで(50ml×2)洗浄した。残渣を3時間室温にて減圧乾燥すると標記化合物が得られた。

収量 68.2g

【0027】4) 1-エチル-2-{[3-エチル-5-(3-メチルベンゾチアゾリン-2-イリデン)]-4-オキシチアゾリジン-2-イリデンアミノ}ピリジニウム=ヨージド(化合物I-2)の合成

2リットルの三口フラスコに3-エチル-5-(3-メチルベンゾチアゾリン-2-イリデン)-2-メチルチオ-4-オキソ-2-チアゾリウム=p-トルエンスルホナート24.7g、2-アミノ-1-エチルピリジニウム=ヨージド12.5g、およびアセトニトリル500gを秤取り、内温が50℃になるように攪拌しながら加熱した。この溶液にトリエチルアミン20.2gを滴下し、更に同じ温度で1時間半攪拌した。反応液を室温まで冷却後、生じた結晶を吸引濾別し、アセトニトリルで洗浄した(50ml×2)。得られた粗結晶をクロロホルム/メタノール(1:1)250mlに攪拌しながら溶解した後、酢酸エチル400mlを加えると、結晶が析出した。この結晶を吸引濾別し、酢酸エチルで(100ml×2)洗浄後、室温にて減圧乾燥すると標記化合物が得られた。

収量 8.8g

mp 275-276℃

【0028】(2) 化合物I-3の合成

化合物I-2の1gをクロロホルム/メタノール(1/1)50mlに溶解し、強塩基性イオン交換樹脂(オルガノ製アンバーリストA-26)を充填したカラムに通し、メタノールで溶出させた。溶出液を集めてマイクロフィルター(0.2μm)で濾過し、濾液を減圧濃縮した。残渣をエタノールに溶解した後、酢酸エチルを加えて結晶を析出させた。結晶を吸引濾過し、酢酸エチルにて洗浄し、室温にて減圧乾燥すると標記化合物が得られた。

収量 0.8g

mp 242-244℃

(3) 化合物I-6の合成

200mlの三口フラスコに3-エチル-2-メチルチオ-5-(1-メチルキノリン-2-イリデン)-4-オキソ-2-チアゾリウム=p-トルエンスルホナート2.5g、2-アミノ-1-エチルピリジニウム=ヨージド1.3g、およびアセトニトリル50mlを秤取り、内温が50℃になるように攪拌しながら加熱した。この溶液にトリエチルアミン2.8mlを滴下し、更に2時間同じ温度で攪拌した。以下化合物I-2と同様の処理を行い、化合物I-6を得た。

収量 1.2g

mp 233-234℃

【0029】(4) 化合物I-7の合成

1) 2-アミノ-3-メチルチアゾリウム=p-トルエンスルホナートの合成

200mlの三口フラスコに、2-アミノチアゾール2.0gおよびp-トルエンスルホン酸メチル5.6gを秤取り、120℃の油浴上で4時間攪拌しながら加熱した。反応混合物を60℃まで冷却後、アセトン100mlを加えて1時間攪拌した。得られた結晶を吸引濾別し、アセトンにて洗浄後、室温にて減圧乾燥した。

収量 5.4g

2) 化合物I-7の合成

200mlの三口フラスコに2.5gの3-エチル-5-(3-メチルベンゾチアゾリン-2-イリデン)-2-メチルチオ-4-オキソ-2-チアゾリウム=p-トルエンスルホナート、1.4gの2-アミノ-3-メチルチアゾリウム=p-トルエンスルホナートおよび30mlのアセトニトリルを秤取り、60℃の水浴上で攪拌しながら加熱した。この溶液にトリエチルアミン2.2mlを滴下した後、30分間同じ温度で攪拌した。反応液を室温にまで冷却した後、得られた結晶を吸引濾別し、アセトニトリルで洗浄した。この粗結晶を塩化メチレン/メタノール(1/1)50mlに溶解し、更にアセトニトリル10mlを加えてから、溶液量が5分の1になるまで減圧濃縮した。残渣を2時間室温にて放置した後、得られた結晶を吸引濾別した。この結晶を更に強塩基性イオン交換樹脂PA-318(溶離液メタノール)でカラム処理

することにより、標記化合物を得た。

収量 1.5 g

mp 253-254℃

【0030】(5) 化合物I-8の合成

1) 2-アミノ-1-メチルピリミジニウム= p-トル
エンシルホナートの合成 200mlの三口フラスコ
に、1.8 gの2-アミノピリミジンと5.6 gのp-トル
エンシルホン酸メチルを秤り取り、120℃の油浴上で
加熱しながら、3時間攪拌した。反応混合物を60℃ま
で冷却した後、アセトン100mlを加え、1時間室温で
攪拌した。得られた結晶を吸引濾別し、アセトンで洗浄
し、室温で減圧乾燥した。

収量 5.9 g

2) 化合物I-8の合成

2.5 gの3-エチル-5-(3-メチルベンゾチアゾリ
ン-2-イリデン)-2-メチルチオ-4-オキソ-2-
チアゾリウム= p-トルエンシルホナートと1.4 gの
2-アミノ-1-メチルピリミジニウム= p-トルエン
シルホナートを用いて、化合物I-7と同様の合成法に
より、化合物I-8を得た。

収量 1.8 g

mp 248-250℃

【0031】(6) 化合物I-16の合成

200mlの三口フラスコに4.0 gの3-エチル-5-
(3-メチルベンゾチアゾリン-2-イリデン)-2-
メチルチオ-4-オキソ-2-チアゾリウム= p-トル
エンシルホナート、1.5 gの2-アミノベンゾチアゾ
ール、および50mlのDMFを秤り取り、120℃の油浴
上で加熱しながら6時間攪拌した。反応液を室温にて一
夜放置した後、エタノール50mlを加えて結晶を吸引濾
別した。この粗結晶をクロロホルム-メタノールより2
回再結晶すると、標記化合物が得られた。

収量 1.9 g

mp >300℃

(7) 化合物I-17の合成

200mlの三口フラスコに5.0 gの3-エチル-5-
(3-メチルベンゾチアゾリン-2-イリデン)-2-
メチルチオ-4-オキソ-2-チアゾリウム= p-トル
エンシルホナート、1.5 gの5-アミノベンゾトリアゾ
ール、および50mlのDMFを秤り取り、140℃の油
浴上で加熱しながら6時間攪拌した。反応液を冷却した
後、100mlのメタノールを加えて、得られる結晶を吸
引濾別した。この粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグ
ラフィー (クロロホルム-メタノール) により精製した
後、DMF-メタノールより3回再結晶すると、標記化
合物が得られた。

収量 1.6 g

mp >300℃

【0032】(8) 化合物I-19の合成

* 200mlの三口フラスコに3.1 gの3-エチル-5-
(3-エチルナフト [1,2-d] チアゾリン-2-イリ
デン)-2-メチルチオ-4-オキソ-2-チアゾリウ
ム= p-トルエンシルホナート、1.4 gの2-アミノ-
3-メチルチアゾリウム= p-トルエンシルホナート、
およびアセトニトリル30mlを秤り取り、70℃の水浴
上で加熱しながら攪拌した。この溶液にトリメチルアミ
ン2.2mlを滴下し、引き続き、同じ温度で1時間攪拌し
た。反応液にアセトン100mlを加えて1時間室温にて
攪拌し、得られた結晶を吸引濾別し、アセトンで洗浄し
た。この粗結晶をクロロホルム-メタノールより再結晶
した後、強塩基性イオン交換樹脂 (三菱化成製ダイヤイ
オンPA-318) を充填したカラムにより処理すると
標記化合物が得られた。

収量 1.1 g

mp 229-231℃

【0033】(9) 化合物I-20の合成

1) 2-アミノ-3-エチル-6-メトキシベンゾチア
ゾリウム= p-トルエンシルホナートの合成

200mlの三口フラスコに3.6 gの2-アミノ-6-
メトキシベンゾチアゾールおよび6.0 gのp-トルエン
シルホン酸エチルを秤り取り、120℃の油浴上で加熱
しながら3時間攪拌した。反応混合物にアセトンを加え
て、引き続き室温にて1時間攪拌した。得られた結晶を
吸引濾別し、アセトンにて洗浄すると標記化合物が得ら
れた。

収量 6.3 g

2) 化合物I-20の合成

200mlの三口フラスコに1.50 gの3-エチル-5-
(2-(3-エチル-4-メチルチアゾリン-2-イ
リデン) エチリデン)-3-メチルチオ-4-オキソ-
チアゾリウム= p-トルエンシルホナート、1.14 gの
2-アミノ-3-エチル-6-メトキシベンゾチアゾリ
ウム= p-トルエンシルホナート、およびアセトニトリ
ル18mlを秤り取り、70℃の水浴上で加熱しながら2
時間半攪拌した。反応液にアセトン50mlおよび酢酸エ
チル50mlを加えて1時間攪拌した。得られた結晶を吸
引濾別し、酢酸エチルで洗浄した。この結晶をクロロホ
ルム-メタノールより再結晶した後、強塩基性イオン交
換樹脂 (三菱化成製ダイヤイオンPA-318) を充填
したカラムで処理すると、標記化合物が得られた。

収量 0.3 g

mp 170-173℃

具体例に示した他の化合物も上記の合成法と全く同様に
して合成できた。それらの融点とNMRデータを表-1
~5に示す。

【0034】

【表1】

表-1

25		26	
化合物 No.	融点 [°C]	NMRケミカルシフト TMS 基準	DMSO-d ₆
I-1	261-263	δ 8.26 (1H, d, 8.0 Hz), 8.05 (1H, d, 8.0 Hz), 7.85 (1H, d, 8.0 Hz), 7.76 (1H, t, 8.0 Hz), 7.58 (1H, d, 8.0 Hz), 7.35 (1H, d, 1.0 Hz), 6.93 (1H, dd, 8.0 Hz, 1.0 Hz), 4.60 (2H, q, 6.7 Hz), 4.20 (3H, s), 3.80 (3H, s), 1.43 (3H, t, 6.7 Hz), 1.33 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-2	275-276	δ 8.85 (1H, d, 8.0 Hz), 8.40 (1H, t, 8.0 Hz), 7.95 (2H, d, 8.0 Hz), 7.70-7.45 (3H, m), 7.36 (1H, t, 8.0 Hz), 4.53 (2H, q, 6.7 Hz), 4.03 (2H, q, 6.7 Hz), 3.97 (3H, s), 1.43 (3H, t, 6.7 Hz), 1.30 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-3	242-244	δ 8.85 (1H, d, 8.0 Hz), 8.40 (1H, t, 8.0 Hz), 7.95 (2H, d, 8.0 Hz), 7.70-7.45 (3H, m), 7.36 (1H, t, 8.0 Hz), 4.53 (2H, q, 6.7 Hz), 4.03 (2H, q, 6.7 Hz), 3.97 (3H, s), 1.43 (3H, t, 6.7 Hz), 1.30 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-4	249-250	δ 8.26 (1H, d, 8.0 Hz), 8.05 (1H, d, 8.0 Hz), 7.85 (1H, d, 8.0 Hz), 7.76 (1H, t, 8.0 Hz), 7.58 (1H, d, 8.0 Hz), 7.35 (1H, d, 1.0 Hz), 6.93 (1H, dd, 8.0 Hz, 1.0 Hz), 4.60 (2H, q, 6.7 Hz), 4.20 (3H, s), 3.80 (3H, s), 1.43 (3H, t, 6.7 Hz), 1.33 (3H, t, 6.7 Hz)	

【0035】

【表2】

表-2

化合物 No.	融点 [°C]	NMRケミカルシフト TMS 基準	DMSO-d ₆
I-5	257-259	δ 8.26 (1H, d, 8.0 Hz), 8.03 (1H, t, 8.0 Hz), 7.76 (2H, d, 8.0 Hz), 7.56 (2H, q, 8.0 Hz), 7.37 (1H, t, 8.0 Hz), 4.64 (2H, q, 6.7 Hz), 4.22 (3H, s), 1.43 (3H, t, 6.7 Hz), 1.35 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-6	233-234	δ 8.78 (1H, d, 8.0 Hz), 8.35 (1H, t, 8.0 Hz), 7.96 (2H, t, 8.0 Hz), 7.88-7.70 (4H, m), 7.57 (2H, m), 4.52 (2H, q, 6.7 Hz), 4.03 (2H, q, 6.7 Hz), 3.94 (3H, s), 1.42 (3H, t, 6.7 Hz), 1.26 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-7	253-254	δ 8.05 (1H, d, 4.0 Hz), 7.98 (1H, d, 8.0 Hz), 7.80 (1H, d, 4.0 Hz), 7.75 (1H, d, 8.0 Hz), 7.56 (1H, t, 8.0 Hz), 7.48 (1H, t, 8.0 Hz), 4.13 (3H, s), 4.10 (2H, q, 6.7 Hz), 3.90 (3H, s), 1.30 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-8	248-250	δ 9.23 (1H, dd, 4.0 Hz, 1.0 Hz), 9.05 (1H, dd, 6.7 Hz, 4.0 Hz), 7.97 (1H, d, 8.0 Hz), 7.70 (1H, d, 8.0 Hz), 7.55 (1H, t, 8.0 Hz), 7.50 (1H, t, 8.0 Hz), 7.36 (1H, t, 8.0 Hz), 4.17 (2H, q, 6.7 Hz), 4.12 (3H, s), 4.04 (3H, s), 1.33 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-9	254-256	δ 8.38 (1H, d, 1.0 Hz), 8.06 (2H, t, 8.0 Hz), 7.83 (2H, d, 8.0 Hz), 7.59 (1H, t, 8.0 Hz), 7.43	

(1H, t, 8.0 Hz), 4.63 (2H, q, 6.7 Hz), 4.20 (2H, q, 6.7 Hz), 4.19 (3H, s), 1.42 (3H, t, 6.7 Hz), 1.34 (3H, t, 6.7 Hz)

【0036】

【表3】

表-3

化合物 No.	融点 [°C]	NMRケミカルシフト TMS 基準	DMSO-d ₆
I-10	216-218	δ 8.00 (1H, s), 7.96 (1H, d, 1.0 Hz), 7.80 (1H, d, 8.0 Hz), 7.55 (1H, t, 8.0 Hz), 7.35 (2H, t, 8.0 Hz), 4.60 (2H, q, 6.7 Hz), 4.15 (2H, q, 6.7 Hz), 4.15 (3H, s), 3.84 (3H, s), 1.40 (3H, t, 6.7 Hz), 1.33 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-11	224-225	δ 8.26 (1H, d, 8.0 Hz), 8.03 (1H, t, 8.0 Hz), 7.76 (2H, q, 8.0 Hz), 7.56 (2H, q, 8.0 Hz), 7.37 (1H, t, 8.0 Hz), 4.64 (2H, q, 6.7 Hz), 4.22 (3H, s), 1.43 (3H, t, 6.7 Hz), 1.35 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-12	268-269	δ 8.80 (1H, d, 8.0 Hz), 8.48 (1H, t, 8.0 Hz), 8.15-8.05 (2H, m), 8.00-7.80 (3H, m), 7.16 (1H, t, 8.0 Hz), 7.60-7.50 (2H, m), 4.51 (2H, q, 6.7 Hz), 4.05 (3H, s), 4.00 (2H, q, 6.7 Hz), 1.43 (3H, t, 6.7 Hz), 1.27 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-13	256-257	δ 8.83 (1H, d, 8.0 Hz), 8.27 (2H, t, 8.0 Hz), 8.10 (1H, d, 8.0 Hz), 7.98 (2H, t, 8.0 Hz), 7.80 (1H, t, 8.0 Hz), 7.68 (1H, d, 8.0 Hz), 7.54 (1H, t, 8.0 Hz), 7.36 (1H, t, 8.0 Hz), 7.27 (3H, s), 4.10 (2H, q, 6.7 Hz), 4.00 (3H, s), 1.37 (3H, t, 6.7 Hz)	

【0037】

【表4】

表-4

化合物 No.	融点 [°C]	NMRケミカルシフト TMS 基準	DMSO-d ₆
I-14	219-221	δ 8.34 (2H, dd, 8.0 Hz, 1.0 Hz), 8.20 (2H, t, 8.0 Hz), 8.05 (1H, d, 8.0 Hz), 7.87 (1H, d, 8.0 Hz), 7.82 (1H, d, 8.0 Hz), 7.70 (1H, t, 8.0 Hz), 7.55 (1H, t, 8.0 Hz), 7.40 (1H, t, 8.0 Hz), 4.27 (3H, s), 4.25 (2H, q, 6.7 Hz), 4.16 (3H, s), 1.48 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-15	269-270	δ 8.55-8.45 (1H, m), 7.70 (1H, t, 8.0 Hz), 7.56 (1H, d, 8.0 Hz), 7.38 (1H, t, 8.0 Hz), 7.30-7.10 (3H, m), 7.05-6.93 (1H, m), 4.20 (2H, q, 6.7 Hz), 4.00 (3H, s), 1.38 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-16	> 300	δ 7.90 (1H, d, 8.0 Hz), 7.77 (1H, d, 8.0 Hz), 7.63 (1H, d, 8.0 Hz), 7.50-7.35 (2H, m), 7.32-7.16 (3H, m), 4.18 (2H, q, 6.7 Hz), 4.06 (3H, s), 1.40 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-17	> 300	δ 8.04-7.90 (1H, m), 7.75 (1H, d, 8.0 Hz), 7.47-7.33 (3H, m), 7.30-7.16 (1H, m), 7.12 (1H, m), 3.96 (2H, q, 6.7 Hz), 3.74 (3H, s), 1.30 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-18	206-207	δ 8.27 (1H, d, 8.0 Hz), 8.05 (1H, d, 8.0 Hz), 8.02-	

7.40 (6H, m), 7.40-7.25 (1H, m), 6.13 (1H, d, 13.0Hz), 4.66 (2H, q, 6.7Hz), 3.80 (3H, s), 3.46 (3H, s), 1.44 (3H, t, 6.7 Hz)

【0038】

【表5】

表-5

化合物 No.	融点 [°C]	NMRケミカルシフト TMS 基準	DMSO-d ₆
I-19	229-231	δ 8.42 (1H, d, 8.0 Hz), 8.12-7.53 (7H, m), 6.12 (1H, d, 13.0 Hz), 4.86-4.52 (2H, m), 3.84 (3H, s), 3.78 (2H, q, 6.7 Hz), 1.67 (3H, t, 6.7 Hz), 1.18 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-20	170-173	δ 7.97 (1H, d, 8.0 Hz), 7.87 (1H, d, 1.3 Hz), 7.80 (1H, d, 13.0 Hz), 7.35 (1H, dd, 8.0 Hz, 1.3 Hz), 7.05 (1H, s), 6.05 (1H, d, 13.0 Hz), 4.60 (2H, q, 6.7 Hz), 4.20 (2H, q, 6.7 Hz), 4.06 (2H, q, 6.7 Hz), 3.87 (3H, s), 2.34 (3H, s), 1.40 (3H, t, 6.7 Hz), 1.27 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-21	240-241	δ 8.88 (1H, d, 8.0 Hz), 8.37-7.90 (5H, m), 7.90-7.57 (6H, m), 7.34 (1H, t, 8.0 Hz), 5.45 (1H, d, 13.0 Hz), 4.27 (3H, s), 4.27 (2H, q, 6.7 Hz), 1.30 (3H, t, 6.7 Hz), 1.26 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-22	161-163	δ 8.30 (1H, d, 8.0 Hz), 8.12 (1H, d, 8.0 Hz), 7.85-7.55 (3H, m), 5.80 (1H, d, 13.0 Hz), 4.66 (2H, q, 6.7 Hz), 4.13 (4H, m), 3.71 (2H, q, 6.7 Hz), 3.43 (2H, q, 6.7 Hz), 1.43 (3H, t, 6.7 Hz), 1.30 (3H, t, 6.7 Hz), 1.23 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-23	186-187	δ 8.56 (1H, d, 8.0 Hz), 8.17-7.92 (5H, m), 7.82 (1H, d, 4.0 Hz), 7.77-7.58 (3H, m), 4.46 (3H, s), 4.10 (2H, q, 6.7 Hz), 3.90 (3H, s), 1.31 (3H, t, 6.7 Hz)	
I-24	254-256	δ 8.14 (1H, d, 4.0 Hz), 8.03 (1H, d, 8.0 Hz), 7.85 (1H, d, 4.0 Hz), 7.82 (1H, d, 8.0 Hz), 7.61 (1H, t, 8.0 Hz), 7.43 (1H, t, 6.7 Hz), 4.42 (2H, q, 6.7 Hz), 4.17 (3H, s), 4.15 (2H, t, 6.7 Hz), 1.45 (3H, t, 6.7 Hz), 1.32 (3H, t, 6.7 Hz)	

【0039】実施例2

実施例1により合成した本発明の化合物のメタノール溶液における吸収スペクトルを測定した。それぞれの化合物の最大吸収波長とモル吸光係数を表-6及び7に示し*

*た。

比較化合物

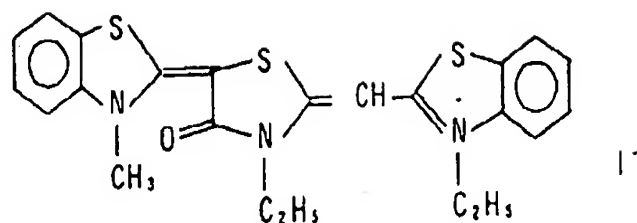
【0040】

【化17】

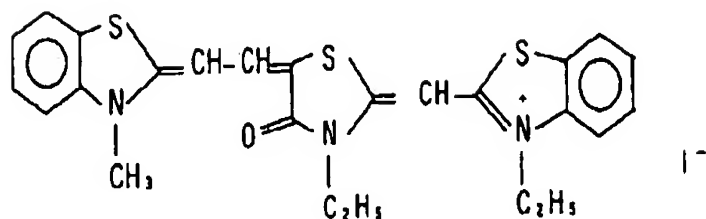
S-1

31

32



S-2



【0041】

【表6】

表-6

化合物 No.	MeOH λ [nm] max	ϵ
S-1 (比較例)	500	7.49×10^4
I-1 (本発明)	460	4.45×10^4
I-2 (")	434	3.52×10^4
I-3 (")	435	3.37×10^4
I-4 (")	467	4.50×10^4
I-5 (")	460	4.87×10^4
I-6 (")	479	3.84×10^4
I-7 (")	444	3.55×10^4
I-8 (")	441	3.59×10^4
I-9 (")	462	4.17×10^4
I-10 (")	466	4.74×10^4
I-11 (")	459	4.65×10^4

【0042】

【表7】

表-7

化合物 No.	MeOH λ [nm] max	ϵ
------------	-------------------------------	------------

33		34	
1-20 (")	570	5.93 × 10 ⁴	
1-21 (")	582	5.80 × 10 ⁴	
1-22 (")	520	5.78 × 10 ⁴	
1-23 (")	460	4.18 × 10 ⁴	
1-24 (")	444	4.18 × 10 ⁴	

この表からわかるように、本発明のメチン化合物は通常のロダシアニンに比べて短波シフトしていることがわかる。

【0043】実施例3

実施例1で合成した本発明の化合物の溶解性の試験を行った。

溶解性実験条件

試験管に色素10mgを秤取り、イオン交換水0.1mlを*

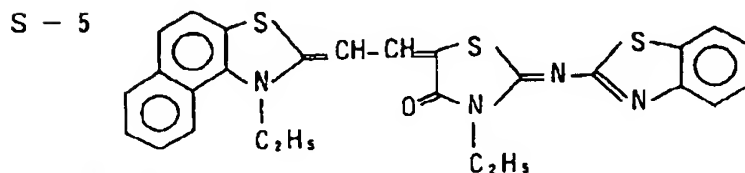
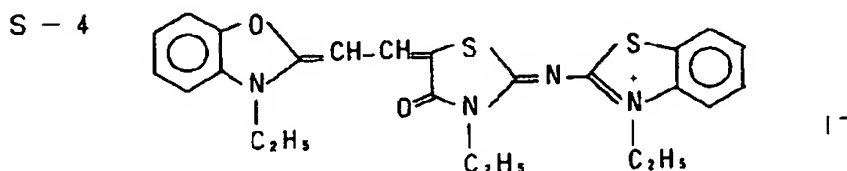
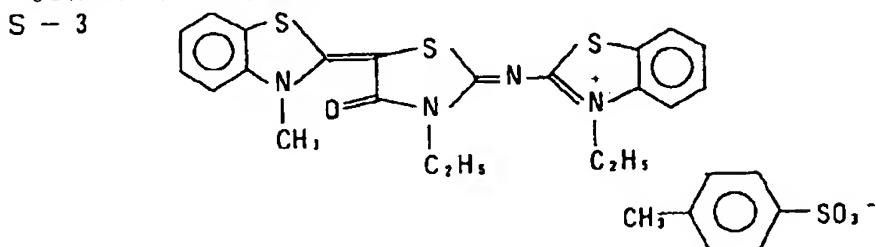
*加えて室温にて3分間振り混ぜ、その溶解性を目視で確認する。

比較化合物

10 前記化合物S-1及びS-2に加えて、下記に示す化合物S-3～S-5を比較化合物として用いた。

【0044】

【化18】



【0045】上記溶解試験の結果、本発明の化合物1-1～1-24はすべて溶解したが、比較化合物S-1～S-5はいずれも溶解しなかった。この結果から明らか※

※なように、本発明のメチン化合物は従来のロダシアニン色素と比較して、色調が短波であり、溶解性が極めて良好であることがわかる。

【手続補正書】

【提出日】平成6年2月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】写真科学の分野において、本発明のメチン化合物は例えば米国特許第2,388,963号、2,454,629号、2,947,630号、3,979,213号、3,796,733号、仏国特許第2,117,337号、1,486,987号及び西独特許第2,140,323号に記載されている化合物と同様に分光増感色素として使用される素材に属するものである。本発明のメチン化合物はより詳しく言うと、いわゆるロダシアン色素に含まれる化合物であるが、そのメチン鎖を窒素原子で置き換えたことにより、通常の

ロダシアンに比べて吸収波長が短波シフトする。従って、通常のロダシアンよりも短波に分光吸収感度が必要な場合に有効である。このようにメチン鎖を窒素原子で置き換えたロダシアンは米国特許第2,388,963号等に既に開示されているが、その化合物の溶解性は低く、写真乳剤に添加する際に問題となっている。一方、医学・薬学等の分野において特開平4-104,724号やヨーロッパ特許第527494号等に記載されているようにロダシアン色素が抗腫瘍剤などの医薬品として有効であることを見出したが、当分野においても、溶液吸収が短波、すなわち液剤の色が薄い方が患者に不安感を与えないという点で好ましく受け入れられる。また、当分野においても溶解性は重要な問題であり、特に生体中の血液等、高い塩濃度の媒体において、沈澱したり、凝固したりすることは許されない。このように、化合物の色調と溶解性とは両分野において重要なポイントである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	31/44	7431-4C		
	31/445	7431-4C		
	31/47	7431-4C		
	31/505	7431-4C		
G 0 3 C	1/22			
(C 0 7 D	417/14			
	215:00	7019-4C		
	277:00)	9051-4C		
(C 0 7 D	417/14			
	211:00	9165-4C		
	277:00)	9051-4C		
(C 0 7 D	417/14			
	239:00	8615-4C		
	277:00)	9051-4C		
(C 0 7 D	417/14			
	213:00	8217-4C		

239:00	8615-4C
277:00)	9051-4C
(C O 7 D 417/14	
211:00	9165-4C
215:00	7019-4C
277:00)	9051-4C
(C O 7 D 417/14	
211:00	9165-4C
239:00	8615-4C
277:00)	9051-4C